

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-301837

(P2000-301837A)

(43) 公開日 平成12年10月31日 (2000. 10. 31)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード* (参考)

B 4 1 M 5/26

B 4 1 M 5/18

1 0 1 E 2 H 0 2 6

1 0 1 C

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号

特願平11-114928

(22) 出願日

平成11年4月22日 (1999. 4. 22)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 後藤 英範

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真

フイルム株式会社内

(72) 発明者 渡辺 敏幸

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真

フイルム株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外 3 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感熱記録材料の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 表面平滑性に優れるとともに、サーマルヘッドのヘッド面に対する付着が軽減される感熱記録材料を安定的に製造し得る製造方法の提供。

【解決手段】 支持体上に、少なくとも感熱記録層形成用塗布液および保護層形成用塗布液を含む2以上の層形成用塗布液を塗布して、感熱記録層および保護層を含む2以上の層を形成する感熱記録材料の製造方法において、前記保護層形成用塗布液にポリビニルアルコールを含有させ、前記2以上の層形成用塗布液のいずれかに前記ポリビニルアルコールを架橋し得る架橋剤を含有させ、かつ、前記2以上の層形成用塗布液のいずれかに前記ポリビニルアルコールと前記架橋剤との反応を調節する架橋調節剤を含有させるとともに、前記2以上の層形成用塗布液を塗布した後、前記架橋調節剤の存在下で、前記ポリビニルアルコールを前記架橋剤によって架橋することを特徴とする感熱記録材料の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に、少なくとも感熱記録層形成用塗布液および保護層形成用塗布液を含む2以上の層形成用塗布液を塗布して、感熱記録層および保護層を含む2以上の層を形成する感熱記録材料の製造方法において、

前記保護層形成用塗布液にポリビニルアルコールを含有させ、前記2以上の層形成用塗布液のいずれかに前記ポリビニルアルコールを架橋し得る架橋剤を含有させ、かつ、前記2以上の層形成用塗布液のいずれかに前記ポリビニルアルコールと前記架橋剤との反応を調節する架橋調節剤を含有させるとともに、

前記2以上の層形成用塗布液を塗布した後、前記架橋調節剤の存在下で、前記ポリビニルアルコールを前記架橋剤によって架橋することを特徴とする感熱記録材料の製造方法。

【請求項2】 架橋調節剤が保護層形成用塗布液に含有され、かつ、架橋剤が保護層形成用塗布液以外の層形成用塗布液に含有されていることを特徴とする請求項1に記載の感熱記録材料の製造方法。

【請求項3】 架橋剤を含有する層形成用塗布液が、ゼラチンあるいはその誘導体を含有することを特徴とする請求項1または請求項2に記載の感熱記録材料の製造方法。

【請求項4】 架橋調節剤および架橋剤を、保護層形成用塗布液に含有させることを特徴とする請求項1に記載の感熱記録材料の製造方法。

【請求項5】 ポリビニルアルコールと架橋調節剤の混合物に架橋剤を添加して、または架橋剤と架橋調節剤の混合物にポリビニルアルコールを添加して調製された保護層形成用塗布液を用いることを特徴とする請求項4に記載の感熱記録材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、感熱記録材料の製造方法に関し、特に、サーマルヘッド等で記録の際、ヘッドの汚れおよびプリント面の荒れを減少させることができ、かつ製造適性に優れた感熱記録材料の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】感熱記録材料は、安価であり、その記録機器はファクシミリや各種プリンター等のようにコンパクトでかつ保守も容易であるため、広い分野で使用されている。さらに、近年では、多色画像、特にフルカラーの画像用の感熱記録材料についての開発も進んでいる

(例えば、特開昭63-45084号公報)。感熱記録材料は、通常、支持体上に、バインダーや発色成分等を含有する塗布液を塗布して感熱記録層を形成した構成である。バインダーとしては、塗布液の塗布性が良好であること等から、ゼラチン等の水溶性高分子が用いられる

ことが多い。ところで、感熱記録材料を用いた画像記録方法では、一般的に、感熱記録材料の表面に、サーマルヘッド等が直接接触して熱を供与し、熱を供与された領域が発色することによって画像が形成される。感熱記録材料に接触するサーマルヘッドのヘッド面の汚れを防止するためには、熱が供与された際に、その表面がある程度の強度を維持し得ることが望まれる。しかし、前記ゼラチン等は、熱の供与によって白濁化するとともに、サーマルヘッドにその一部が付着して、ヘッド面の汚れの原因となる場合がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】このような問題を解決するため、特開平4-37585号公報には、感熱記録層上に、架橋されたポリビニルアルコールからなる保護層を設けた感熱記録材料が提案されている。前記保護層を設けることによって、サーマルヘッドのヘッド面の汚れをある程度改善することができる。しかし、ポリビニルアルコールを架橋するために、保護層形成用塗布液にポリビニルアルコールとともに架橋剤を添加すると、塗布時に液がゲル化し易くなり、安定した塗布が困難となる。その結果、保護層表面の平滑性が低下し、印字時に、サーマルヘッドがスティッキングし、画質低下の原因となる場合がある。

【0004】本発明は、前記諸問題を解決することを目的とする。即ち、本発明は、表面平滑性に優れるとともに、サーマルヘッドのヘッド面に対する付着が軽減される感熱記録材料を安定的に製造し得る製造方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するための手段は、以下の通りである。

<1> 支持体上に、少なくとも感熱記録層形成用塗布液および保護層形成用塗布液を含む2以上の層形成用塗布液を塗布して、感熱記録層および保護層を含む2以上の層を形成する感熱記録材料の製造方法において、前記保護層形成用塗布液にポリビニルアルコールを含有させ、前記2以上の層形成用塗布液のいずれかに前記ポリビニルアルコールを架橋し得る架橋剤を含有させ、かつ、前記2以上の層形成用塗布液のいずれかに前記ポリビニルアルコールと前記架橋剤との反応を調節する架橋調節剤を含有させるとともに、前記2以上の層形成用塗布液を塗布した後、前記架橋調節剤の存在下で、前記ポリビニルアルコールを前記架橋剤によって架橋することを特徴とする感熱記録材料の製造方法。

【0006】<2> 架橋調節剤が保護層形成用塗布液に含有され、かつ、架橋剤が保護層形成用塗布液以外の層形成用塗布液に含有されていることを特徴とする<1>に記載の感熱記録材料の製造方法。

<3> 架橋剤を含有する層形成用塗布液が、ゼラチンあるいはその誘導体を含有することを特徴とする<1>

10

20

30

40

50

または<2>に記載の感熱記録材料の製造方法。

【0007】<4> 架橋調節剤および架橋剤を、保護層形成用塗布液に含有させることを特徴とする<1>に記載の感熱記録材料の製造方法。

<5> ポリビニルアルコールと架橋調節剤の混合物に架橋剤を添加して、または架橋剤と架橋調節剤の混合物にポリビニルアルコールを添加して調製された保護層形成用塗布液を用いることを特徴とする<4>に記載の感熱記録材料の製造方法。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の感熱記録材料の製造方法の第1の態様を説明する。支持体上に、ポリビニルアルコールを架橋し得る架橋剤を含有する感熱記録層形成用塗布液を塗布する。次に、その上に、ポリビニルアルコールと架橋調節剤とを含有する保護層形成用塗布液を塗布する。塗布後、感熱記録層中の前記架橋剤は、層間を拡散移動し、保護層中のポリビニルアルコールと架橋反応し、保護層の膜強度を向上させる。架橋反応は、保護層に含有される架橋調節剤の存在下で進行するので、急速な反応によるゲル化は起こり難く、高い膜強度を有するとともに、高い表面平滑性を有する保護層が形成される。また、この態様においては、ポリビニルアルコールとその架橋剤は、別の層形成用塗布液に含有されているので、塗布液の塗布適性が良好である。さらに、全ての層形成用塗布液を塗布した後、架橋剤が層間を拡散移動することによって、架橋剤とポリビニルアルコールがはじめて接触するので、塗布液の調製条件や、塗布液の保管条件等が制約されず、製造管理が容易になる。尚、ポリビニルアルコールと架橋剤との架橋反応がどの段階で進行しているのかについては、必ずしも明確ではなく、塗布の直後に架橋剤等が拡散移動し、架橋反応が進行する場合、および架橋剤等が保護層へ拡散した後、乾燥過程で架橋調節剤が徐々に揮散するにつれて、架橋反応が進行する場合もあり、いずれの場合も本発明の範囲に含まれる。

【0009】保護層形成用塗布液に含有されるポリビニルアルコールには、変成ポリビニルアルコールも含まれ、例えば、その水酸基またはアセチル基がシラノール基、アセトアセチル基、アミノ基、スルホン酸、カルボキシル基のような反応性基で置換されたポリビニルアルコール、主鎖にエチレン等を共重合させたポリビニルアルコール、および末端にアルキル基等が導入されたポリビニルアルコールも含まれる。また、本発明の製造方法は、架橋剤との反応でゲル化し易い、重合度が900以上の高重合度のポリビニルアルコールや、側鎖にカルボキシル基、または一級アミノ基等の高反応性の官能基を有するポリビニルアルコールを用いる場合に、特に有効である。尚、ポリビニルアルコールは、保護層形成用塗布液において、全固形分重量で3〜15重量%であるのが好ましく、4〜10重量%であるのがより好ましい。

保護層形成用塗布液の溶媒は、水が好ましいが、ポリビニルアルコールの溶解性に応じて、適宜、アルコール等の有機溶媒を水に添加した混合溶媒であってもよい。

【0010】保護層形成用塗布液には、サーマルヘッドとの接着（スティック）の防止や滑りを向上させる目的で、ステアリン酸亜鉛等の金属石鹸、パラフィンワックス等のワックス類、アミド化合物等を添加しても良い。

【0011】前記ポリビニルアルコールを架橋する架橋剤としては、例えば、エポキシ化合物、ブロックドイソシアネート、ビニルスルホン化合物、アルデヒド化合物、メチロール化合物、ほう酸、カルボン酸無水物、シラン化合物、キレート化合物、ハロゲン化合物等が挙げられる。架橋剤を含有する層形成用塗布液が、バインダーとしてゼラチンを含有する場合は、ゼラチンに対して不活性で、かつポリビニルアルコールの水酸基と反応性を有するほう酸を、架橋剤として使用するのが好ましい。

【0012】前記製造方法では、架橋剤は感熱記録層形成用塗布液に含有されているが、これに限定されず、例えば、保護層を2層構造とし、下側（支持体側）の保護層形成用塗布液に架橋剤を含有させてもよい。また、2以上の感熱記録層を形成する場合は、感熱記録層間に中間層を設ける場合があるが、そのような構成の感熱記録材料を製造する場合は、中間層形成用塗布液に前記架橋剤を含有させてもよい。但し、架橋剤を含有する層形成用塗布液は、前記架橋剤に対して不活性な物質のみを含有していると、架橋剤の保護層への拡散性が阻害されないのが好ましい。架橋剤の層形成用塗布液中における含有量は、保護層形成用塗布液に含有されるポリビニルアルコールの全固形分重量に対して、1重量%〜60重量%であるのが好ましく、2重量%〜30重量%であるのがより好ましい。

【0013】前記架橋調節剤は、前記ポリビニルアルコールと前記架橋剤との反応を調節し、架橋反応を穏やかに進行させる機能を有する。例えば、酸およびその弱アルカリ塩を使用できる。酸としては、硫酸、硝酸、塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、過塩素酸、過臭素酸、過ヨウ素酸、亜塩素酸、亜ヨウ素酸、亜臭素酸、塩素酸、臭素酸、ヨウ素酸等の無機酸、およびp-トルエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、クエン酸、乳酸、酪酸、酢酸、琥珀酸、酒石酸等の有機酸が用いられる。その弱アルカリ塩としては、硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、塩化アンモニウム、臭化アンモニウム、ヨウ化アンモニウム、p-トルエンスルホン酸アンモニウム、ナフタレンスルホン酸アンモニウム、ベンゼンスルホン酸アンモニウム等が挙げられる。中でも、架橋調節剤として揮発性の酸を用いて、乾燥の過程で架橋調節剤を除去してもよい。このように架橋調節剤を、乾燥の過程で徐々に除去すると、架橋反応の初期では、急激に反応が進行するのを防止できると

もに、ある程度反応が進行した後は、反応の進行を阻害しなくなるので、より高い膜強度を有する保護層を形成できるので好ましい。また、架橋調節剤の酸性および水溶性を著しく低下させない範囲で、アンモニア、アニリン、エチルアミン類（エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン等）、メチルアミン類（メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン等）を併用してもよい。

【0014】前記架橋調節剤は、保護層形成用塗布液中に、ポリビニルアルコールとともに含有させるのが好ましい。架橋調節剤を保護層形成用塗布液に含有させる場合は、保護層形成用塗布液のpHが4.5～8.0となるように添加するのが好ましく、pHが5.5～7.5となるように添加するのがより好ましい。尚、架橋調節剤を保護層形成用塗布液以外に含有させる場合は、架橋剤よりも、より速く保護層まで拡散するように、より保護層に近い層の層形成用塗布液に含有させるのが好ましい。また、架橋剤とともに、保護層以外の層形成用塗布液に含有させてもよい。

【0015】さらに必要に応じ、塗布安定性を損なわない範囲で、保護層形成用塗布液以外の他の層形成用塗布液に、架橋促進剤を添加しておき、塗布後に、ポリビニルアルコールと架橋剤との架橋反応を促進してもよい。架橋剤がほう酸の場合、架橋促進剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウムなどのアルカリ等が挙げられる。尚、架橋促進剤を使用する場合は、架橋調節剤が架橋促進剤よりも速く、保護層まで拡散するように、架橋調節剤をより保護層に近い層の層形成用塗布液に含有させるのが好ましく、保護層形成用塗布液に含有させるのが特に好ましい。

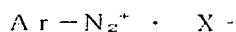
【0016】感熱記録層形成用塗布液には、少なくとも層を形成するためのバインダー、および熱の供与によって発色し得る発色成分（以下、「感熱発色成分」という場合がある。）とを含有する。バインダーとしては、水溶性のものが一般的であり、ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、エピクロルヒドリン変性ポリアミド、エチレンー無水マレイン酸共重合体、スチレンー無水マレイン酸共重合体、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸アミド、メチロール変性ポリアクリルアミド、デンプン誘導体、カゼイン、ゼラチン等が挙げられる。感熱記録層形成用塗布液に架橋剤を含有させる場合は、バインダーは、該架橋剤に対して不活性であるのが好ましい。前記した様に、例えば、ポリビニルアルコールの架橋剤としてほう酸を感熱記録層形成用塗布液に含有させる場合は、ゼラチンあるいはその誘導体をバインダーとして使用するのが好ましい。さらに、ゼラチンあるいはその誘導体をバインダーとして含有する塗布液は、多層同時塗布を行っても、隣接した層が互いに混じり合わずに、各層を形成するこ

とができるので、製造工程を短縮化できる点でも有利である。尚、ゼラチンあるいはその誘導体は、ゲル化温度の高いものを使用するのが好ましい。また、ゼラチンあるいはその誘導体をバインダーとして用いる場合は、その他の前記水溶性高分子あるいは疎水性高分子ラテックスまたはエマルジョン等と併用してもよいが、ゼラチンあるいはその誘導体の含有量が、固相分として50重量%以上であるのが好ましく、65重量%以上であるのがより好ましい。

【0017】感熱発色成分としては、電子供与性染料前駆体と電子受容性化合物との組み合わせ、ジアゾ化合物とカプラーとの組み合わせ、および有機金属塩と有機酸との組み合わせ等が用いられるが、特に、電子供与性染料前駆体（発色剤）と電子受容性化合物（顕色剤）との組み合わせ、およびジアゾ化合物（発色剤）とカプラー（顕色剤）との組み合わせが好ましく用いられる。感熱記録層に含有させる感熱発色成分は、所望の色相に発色し得るものを適宜選択すればよい。多色用の感熱記録材料を製造する場合は、異なる色相に発色する感熱発色成分を各々含有する、2以上の感熱記録層形成用塗布液を調製する。

【0018】電子供与性染料前駆体の代表例としては、トリアリールメタン系化合物、ジフェニルメタン系化合物、チアジン系化合物、キサンテン系化合物、スピロピラン系化合物などが挙げられ、特に、トリアリールメタン系化合物およびキサンテン系化合物が、発色濃度が高いので有用である。これらの電子供与性染料前駆体と組み合わせられる電子受容性化合物としては、フェノール誘導体、サリチル酸誘導体、ヒドロキシ安息香酸エステル等が挙げられ、特にビスフェノール類、ヒドロキシ安息香酸エステル類が好ましい。更に熱感度を良くするために、低融点の有機物化合物を増感剤として添加することもできる。このような増感剤としては、分子内に芳香族性基と極性基を適度に有している低融点有機化合物が好ましい。

【0019】前記感熱発色成分として、ジアゾ化合物とカプラーとの組み合わせを用いると、熱印画後、形成された画像を光定着でき、画像の保存安定性が向上する。ジアゾ化合物としては、光分解性のものが好ましく、例えば、芳香族ジアゾニウム塩、ジアゾスルフォネート化合物、ジアゾアミノ化合物等の芳香族系ジアゾ化合物が好ましく用いられる。前記芳香族ジアゾニウム塩としては、以下の一般式で表される化合物が挙げられるが、これに限定されるものではない。芳香族ジアゾニウム塩は、光定着性に優れ、定着後の着色ステインの発生の少なく、発色部の安定なものが好ましく用いられる。



上記式中、Arは置換基を有する、あるいは無置換の芳香族炭化水素環基を表し、N₂⁺はジアゾニウム基を、X⁻は酸アニオンを表す。一方、前記ジアゾ化合物とカッ

プリング反応するカプラーとしては、例えば、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸アニリドの他、レゾルシンをはじめ、特開昭62-146678号公報等に記載されているものが挙げられる。

【0020】前記感熱記録層において、感熱発色成分としてジアゾ化合物とカプラーとの組合せを用いる場合、塩基性物質を併用して、ジアゾ化合物とカプラーとのカップリング反応を促進してもよい。前記塩基性物質としては、水不溶性又は難溶性の塩基性物質が挙げられ、例えば、無機又は有機アンモニウム塩、有機アミン、アミド、尿素やチオ尿素又はそれらの誘導体、チアゾール類、ピロール類、ピリミジン類、ピペラジン類、グアニジン類、インドール類、イミダゾール類、イミダゾリン類、トリアゾール類、モルフォリン類、ピペリジン類、アミジン類、フォリムアジン類又はピリジン類等の含窒素化合物が挙げられる。また、加熱時に分解して塩基性物質を放出する化合物を併用することもでき、例えば、シクロヘキシルグアニジン、グアニジントリクロロ酢酸塩、およびN、N-ジベンジルピペラジン等が挙げられる。

【0021】感熱記録増用塗布液の調製には、感熱発色成分を構成している発色剤（例えば、電子供与性染料前駆体やジアゾ化合物等）と顕色剤（例えば、電子受容性染料前駆体）とを各々、水溶性高分子水溶液中で分散し、十分に水溶性高分子を各素材表面に吸着させてから混合して調製する方法、感熱発色成分のうち少なくともどちらか一方の成分を含有する液中で、カプセル化反応を行い、調製する方法等が挙げられる。また、感熱記録層形成用塗布液として、発色剤を含む塗布液、および顕色剤を含む塗布液を調製して、各々塗布し、2層構造の感熱記録層を形成してもよい。特に、作製される感熱記録材料の生保存性および熱感度の観点から、感熱記録層用塗布液は、カプセル化反応により調製するのが好ましい。

【0022】前記感熱発色成分のいずれかを内包するマイクロカプセルのカプセル壁は、常温では、カプセル内の物質とカプセル外の物質を厳密に隔離する性質を有し、加熱時には壁の透過性が増大して発色剤と顕色剤を接触させる、熱応答性マイクロカプセルであるのが好ましい。このようなマイクロカプセルの壁材としては、ゼラチン、ポリウレア、ポリウレタン、ポリイミド、ポリエステル、ポリカーボネート、メラミン等を用いることができるが、特にポリウレア、ポリウレタン壁が好ましい。また、カプセル壁に熱応答性を付与するために、そのガラス転移点を室温以上、200℃以下とすることが必要であり、特に70～150℃であるのが好ましい。

【0023】カプセル壁のガラス転移温度の制御は、カプセル壁のポリマー種を選ぶか、適当な可塑剤を添加することによって可能である。このような可塑剤としては、フェノール化合物、アルコール化合物、アミド化合

物、スルホンアミド化合物等があり、これらは、カプセルの芯物質中に含有させてもよいし、分散物としてマイクロカプセル外に添加してもよい。マイクロカプセル化の手法、用いる素材および化合物の具体例については、米国特許第3726804号明細書、同第3796696号明細書に記載されている材料を用いることができる。例えば、ポリウレタンあるいはポリウレアをカプセル壁材として用いる場合には、多価イソシアネートおよびこれと反応してカプセル壁を形成する第二の物質（例えばポリオール又はポリアミン）を水相またはカプセル化すべき油性液体中に混合し、水中に乳化分散させ、次に温度を上昇させることにより、油滴界面で高分子形成反応を起こさせて、マイクロカプセル壁を形成する。

尚、多色用の感熱記録材料を製造する場合は、前記した様に、2以上の感熱記録層形成用塗布液を調製するが、各々の塗布液において、発色剤等を内包するマイクロカプセルは、相互に異なるガラス転移点を有する材料からなっているのが好ましい。カプセル壁は、第一のカプセル壁形成物質である多価イソシアネートと、第二のカプセル壁形成物質であるポリオールまたはポリアミンの種類を適宜選択すること等によって、そのガラス転移点を大幅に変化させることができる。

【0024】前記発色剤等を有機溶剤に溶解または分散して、マイクロカプセルの芯物質となる油相を調製する。用いる有機溶剤としては、高沸点オイルを用いてもよい。高沸点オイルの具体例としてはリン酸エステル、フタル酸エステル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、その他のカルボン酸エステル、脂肪酸アミド、アルキル化ビフェニル、アルキル化ターフェニル、アルキル化ナフタレン、ジアリールエタン、塩素化パラフィン等が挙げられる。発色剤等の溶解を助けるために、低沸点の補助溶剤を加えることもできる。補助溶剤の具体例としては、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、メチレンクロライド、シクロヘキサノン等が挙げられる。

【0025】前記油相に、多価イソシアネート等のマイクロカプセルの壁剤を添加し、その後、油相を水相中に、乳化分散させ、加熱して、カプセル化反応を進行させることができる。カプセル化反応時の乳化油滴の分散性を安定化するために、水相に保護コロイドや界面活性剤を添加することができる。保護コロイドとしては、水溶性高分子を使用することが一般に可能である。水溶性高分子の具体例としては、ゼラチン、ポリビニルアルコール、変成ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム、エチレン/マレイン酸共重合体等が挙げられるが、ゼラチンを保護コロイドとして用いることが好ましい。この場合、通常のゼラチンを使用した場合には、そのアミノ基がイソシアネートと反応して、良好なカプセルを生成しにくいいため、アミノ基を封じた変成ゼラチンを用いることが好ましい。

尚、マイクロカプセルの平均粒径は、特に画像解像度の向上および取扱性の観点から、体積平均で0.3~2.0 μm であるのが好ましく、特に0.5~4 μm であるのが好ましい。

【0026】発色剤と顕色剤の双方をマイクロカプセルに内包させる必要はなく、感熱発色成分のいずれか一方をマイクロカプセルに内包させることによって、常温で、十分に両者の反応を抑えられる。従って、例えば電子供与性染料前駆体等の発色剤を内包するマイクロカプセルの分散液を調製する場合、電子受容性化合物等の顕色剤については、単に微粒子状に分散した分散液を調製し、前記マイクロカプセルの分散液と混合して、感熱記録層形成用塗布液を調製することができる。特に、顕色剤を高沸点溶媒に溶解した後、ゼラチン等のバインダーとして用いられる水溶性高分子の水溶液中で乳化し、乳化分散液を得、その後、発色剤を内包するマイクロカプセルの分散液と混合することによって、感熱記録層形成用塗布液を調製すると、その後、塗布・乾燥によって透明な感熱記録層を形成することができる。さらに、支持体として、プラスチックフィルム等の透明支持体を用いることにより、透明な感熱記録材料を得ることができ、ライトテーブル等で画像を直接観察できる記録材料や、オーバーヘッドプロジェクター等により画像を直接投影観察できる記録材料用途に供することができる。

【0027】感熱記録層形成用塗布液には、その他所望により、例えば、公知の熱可融性物質、紫外線吸収剤、酸化防止剤等を添加してもよい。

【0028】多色用の感熱記録材料を製造する場合は、各感熱記録層の分離をより確実にするために、中間層を設けることが好ましい。中間層形成用塗布液は、少なくとも層形成のためのバインダーを含有する。バインダーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、ゼラチン、ポリビニルピロリドン、セルロース誘導体等を用いることができる。また、塗布適性付与のため、種々の界面活性剤を添加してもよい。中でも、ゼラチンあるいはその誘導体を用いるのが好ましい。また、必要に応じてステアリン酸亜鉛のような金属石鹸や、ワックス類、融点120℃以下の有機物等、および、ガスバリア性をより高めるため、雲母等の無機微粒子等を添加してもよい。尚、中間層形成用塗布液中に、架橋剤を含有させてもよいが、その場合は、中間層形成用塗布液中に含有されるバインダーは、前記架橋剤に対して不活性であるのが好ましい。例えば、架橋剤としてホウ酸を用いる場合は、バインダーとして、ゼラチンあるいはその誘導体を用いるのが好ましい。

【0029】各々の層形成用塗布液は、支持体上に順次塗布される。例えば、支持体上に感熱記録層、中間層、感熱記録層、中間層、感熱記録層、さらにその上に保護層となるように順次塗布される。塗布方法としては、エアナイフコート法、カーテンコート法、スライドコー

ト法、ローラーコート法、ディップコート法、ワイヤーバーコート法、ブレードコート法、グラビアコート法、スピンコート法など、一般的な塗布方法を用いることができる。2以上の層形成用塗布液を多層同時塗布すると、架橋剤（および架橋調節剤）の保護層への拡散を促進できるので好ましい。また、2以上の感熱記録層を有する感熱記録材料では、製造工程を簡略化できる点でも、多層同時塗布を行うのが好ましい。多層同時塗布は、ビード塗布方法等により行うことができる。尚、多層同時塗布を行う場合は、記録層形成用塗布液には、バインダーとして、少なくともゼラチンまたはその誘導体を含有させるのが好ましい。

【0030】感熱記録層形成用塗布液の塗布量は、感熱記録層中の発色成分（例えば、電子供与性染料前駆体と電子受容性化合物の和、あるいはジアゾ化合物とカプラーの和）として0.5~3.0 g/m^2 であるのが好ましく、0.8~2.0 g/m^2 であるのがより好ましい。発色成分が0.5 g/m^2 未満となると、十分な発色濃度が得られず、3.0 g/m^2 を超えると経済的に不利となる。中間層用、および保護層形成用塗布液の塗布量は、各々、固形分で0.5~3.0 g/m^2 であるのが好ましい。0.5 g/m^2 未満となると、十分な拡散防止能またはサーマルヘッドの熱に対する保護能が得られず、3.0 g/m^2 を超えると、熱伝達が不良となり、熱感度が低下する。

【0031】支持体としては、紙、ポリエチレン等を紙上にラミネートしたラミネート紙、合成紙、ポリエチレンテレフタレート、ポリイミド、トリアセチルセルロース等のプラスチックベースなど、公知のものが使用される。

【0032】本発明の感熱記録材料の製造方法の第2の態様を説明する。支持体上に、感熱記録層形成用塗布液を塗布する。次に、その上に、ポリビニルアルコールと、架橋調節剤と、架橋剤とを含有する保護層形成用塗布液を塗布する。塗布後、保護層中の前記架橋剤は、保護層中にともに含有されるポリビニルアルコールと架橋反応し、保護層の膜強度を向上させる。架橋反応は、保護層に含有される架橋調節剤の存在下で進行するので、急速な反応によるゲル化は起こり難く、高い膜強度を有するとともに、高い表面平滑性を有する保護層が形成される。また、この態様においては、保護層中に、ポリビニルアルコールと架橋剤の双方が含有されているので、架橋剤の層間の拡散移動を利用している第1の態様と比較して、保護層以外の層に含有されるバインダー等に制限がなく、材料選択の幅が広がる。尚、ポリビニルアルコールと架橋剤との架橋反応がどの段階で進行しているのかについては、必ずしも明確ではなく、塗布の直後に架橋反応が進行する場合、および塗布後の乾燥過程で、架橋調節剤が徐々に揮散するにつれて、架橋反応が進行する場合、あるいは他の層に架橋促進剤を含有する場合

は、該架橋促進剤が保護層へ拡散するにつれて架橋反応が進行する場合もあり、いずれの場合も本発明の範囲に含まれる。

【0033】保護層形成用塗布液に含有されるポリビニルアルコール、架橋剤、および架橋調節剤については、第1の態様と同様の材料を使用でき、好ましい材料も同様である。この態様において、保護層形成用塗布液は、架橋調節剤の非存在下で、ポリビニルアルコールと架橋剤が接触しないように、調製するのが好ましい。即ち、まず、ポリビニルアルコールと架橋調節剤を水等に溶解した後、この溶液に架橋剤を混合して調製するか、もしくは、架橋剤と架橋調節剤とを水等に溶解した後、この溶液にポリビニルアルコールを混合して調製するのが好ましい。このように調製すると、保護層形成用塗布液を調製する際に、塗布液がゲル化するのを防止でき、より塗布安定性が向上する。

【0034】保護層形成用塗布液におけるポリビニルアルコールの含有量は、全固形分に対して、3重量%~15重量%であるのが好ましく、4重量%~10重量%であるのがより好ましい。また、架橋剤の保護層形成用塗布液中における含有量は、ポリビニルアルコールの全固形分重量に対して、1重量%~60重量%であるのが好ましく、2重量%~30重量%であるのがより好ましい。また、架橋調節剤は、保護層形成用塗布液のpHが4.5~8.0となるように添加するのが好ましい。

【0035】感熱記録層形成用塗布液に含有させる感熱発色成分およびバインダーの材料については、第1の態様と同様の材料を用いることができ、好ましい材料についても同様である。また、その調製方法についても同様である。各層形成用塗布液の塗布は、前記第1の態様と同様な方法にて行うことができ、好ましい塗布方法においても同様である。

【0036】

【実施例】以下、実施例によって本発明を更に詳述するが、本発明はこれによって限定されるものではない。尚、以下における部および%は、特にことわりのない限り、それぞれ重量部および重量%を意味する。
＜実施例1＞直接感熱記録によりイエロー、マゼンタ、シアンの3色を独立に発色させることのできるフルカラー感熱記録材料を作製した。

(1) シアン感熱記録層形成用塗布液の調製

〔電子供与性染料前駆体カプセル液の調製〕電子供与性染料前駆体として、3-(*o*-メチル-*p*-ジメチルアミノフェニル)-3-(1'-エチル-2'-メチルインドール-3-イル)フタリドを、酢酸エチル20部に溶解し、更に、高沸点溶媒であるアルキルナフタレンを20部添加した後、加熱して均一に混合した。得られた溶液に、カプセル壁剤として、キシリレンジイソシアナート/トリメチロールプロパンの3/1付加物20部を更に添加し、均一に攪拌した。別途、フタル化ゼラチン

6%水溶液54部中に、ドデシルスルホン酸ナトリウム2%水溶液2部を添加し、更に先の電子供与性染料前駆体溶液を添加した後、ホモジナイザーにて乳化分散した。得られた乳化液に水68部を加えて均一化した後、攪拌しながら50℃に昇温し、3時間カプセル化反応を行わせて目的のカプセル液を得た。カプセルの平均粒子径は1.2μmであった。

【0037】〔電子受容性化合物乳化液の調製〕電子受容性化合物として、1,1-(*p*-ヒドロキシフェニル)-2-エチルヘキサン5部、トリクレジルホスフェート0.3部、マレイン酸ジエチル0.1部を酢酸エチル10部中に溶解した液を、6%ポリニルアルコール溶液50g、2%ドデシルスルホン酸ナトリウム溶液2gを混合して調製した水溶液中に、投入し、ホモジナイザーで10分間乳化して、目的の乳化液を得た。

【0038】〔シアン感熱記録層形成用塗布液の調製〕前記電子供与性染料前駆体カプセル液、および電子受容性化合物乳化液を、電子供与性染料前駆体/電子受容性化合物の重量比率が1/4となるように混合し、シアンの感熱記録層形成用塗布液を調製した。

【0039】(2) マゼンタ感熱記録層形成用塗布液の調製

〔ジアゾ化合物のカプセル液の調製〕ジアゾ化合物として、4-(*N*-(2-(2,4-ジ-*tert*-アミルフェノキシ)ブチル)ピペラジノベンゼン)ジアゾニウムヘキサフルオロフوسفेट(365nmの光で分解)2.0部を酢酸エチル20部に溶解し、更に高沸点溶媒であるアルキルナフタレン20部を添加し、加熱して均一に混合した。得られた溶液に、カプセル壁剤として、キシリレンジイソシアナート/トリメチロールプロパンの3/1付加物15部を更に添加し、均一に攪拌した。別途、フタル化ゼラチンの6%水溶液54部に、2%のドデシルスルホン酸ナトリウム水溶液2gを混合した水溶液を用意し、先のジアゾニウム塩化合物を添加した後、ホモジナイザーで乳化分散した。得られた乳化液に水68部を加えて均一化した後、攪拌しながら40℃に昇温し、3時間カプセル化反応を行わせて目的のカプセル液を得た。カプセルの平均粒子径は1.2μmであった。

【0040】〔カプラー分散液の調製〕カプラーとして、1-(2'-オクチルフェニル)-3-メチル-5-ピラゾロン2部、1,2,3-トリフェニルグアニジン2部、トリクレジルホスフェート0.3部、およびマレイン酸ジエチル0.1部を、酢酸エチル10部中に溶解し調製した溶液を、6%ゼラチン溶液50g、および2%ドデシルスルホン酸ナトリウム2gを混合した水溶液中に投入し、ホモジナイザーで10分間乳化して、目的の乳化液を得た。

【0041】〔マゼンタ感熱記録層形成用塗布液の調製〕前記ジアゾ化合物のカプセル液、および前記カプラ

一乳化液を、ジアゾ化合物／カプラーの重量比率が2／3となるように混合し、マゼンタの感熱記録層形成用塗布液を調製した。

【0042】(3) イエロー感熱記録層形成用塗布液の調製

〔ジアゾ化合物カプセル液の調製〕マゼンタ感熱記録層形成用塗布液の調製で用いた4-(N-(2-(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)ブチル)ピペラジノベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロフォスフェート(365nmの光で分解)2.0部に代えて、2.5-ジブトキシ-4-トリルチオベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロフォスフェート(420nmの光で分解)3.0部を用いた以外は、マゼンタ感熱記録層形成用塗布液の調製と全く同様にして、ジアゾ化合物のカプセル液を調製し、目的のカプセル液を得た。カプセルの平均粒子径は1.3μmであった。

【0043】〔カプラー分散液の調製〕マゼンタ感熱記録層形成用塗布液の調製で用いた1-(2'-オクチルフェニル)-3-メチル-5-ピラズロン2部、および1,2,3-トリフェニルグアニジン2部に代えて、各々、2-クロロ-5-(3-(2,4-ジ-tert-ペンチル)フェノキシプロピルアミノ)アセトアセトアニリド2部、および1,2,3-トリフェニルグアニジン1部を用いた以外は、マゼンタ感熱記録層形成用塗布液の調製と全く同様にして、カプラー分散液を調製し、目的の乳化液を得た。

【0044】〔イエロー感熱記録層形成用塗布液の調製〕前記ジアゾ化合物のカプセル液、および前記カプラー分散液を使用した以外は、マゼンタ感熱記録層形成用塗布液の調製と全く同様にして、イエローの感熱記録層形成用塗布液を調製した。

【0045】(4) 中間層形成用塗布液の調製
中間層形成用塗布液1には、ゼラチンの15%水溶液をそのまま用いた。中間層形成用塗布液2は、ゼラチンの15%水溶液100gに、ポリビニルアルコールの架橋剤として4%ほう酸水溶液20gを混合して調製した。

【0046】(5) 保護層形成用塗布液の調製
PVA110(クラレ社製、重合度1000、鹸化度98.5%)の10%水溶液100g、水6g、澱粉20%分散液2.6g、40%カオリン分散液(粒径1.2)2.9g、更にステアリン酸亜鉛の21%分散液(商品名:ハイドリンF115、中京油脂株式会社製)4.0g、3%フッ素系ラテックス(商品名:ダイフリーME313、ダイキン社製)14g、2%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム17.9gを添加して混合し、該混合液に、架橋調節剤として、クエン酸(10%)を添加した。クエン酸の添加により、保護層形成用塗布液のpHは7.0になった。

【0047】(6) 感熱記録材料の作製
塗布厚み75μmのポリエチレンテレフタレート支持体

上に、スライドタイプホッパー式ビード塗布装置を用い、スライド上で、シアン感熱記録層形成用塗布液、中間層形成用塗布液1、マゼンタ感熱記録層形成用塗布液、中間層形成用塗布液2、イエロー感熱記録層形成用塗布液、保護層形成用塗布液の順に積層して、多層同時塗布を行った。各塗布液の固形分(乾燥)塗布量は、下層(シアン層)から順に、6.1g、3.0g、7.8g、3.0g、7.2g、1.8gであった。塗布は極めてスムーズに行われ、塗布層の断面を走査型電子顕微鏡にて確認したところ、極めて良好な層分離が行われていることが確認された。得られた感熱記録材料はほぼ透明で光透過性であった。

【0048】(7) 熱記録

京セラ株式会社製のサーマルヘッドKST型を用い、単位面積あたりの記録エネルギーが34mJ/mm²となるように、サーマルヘッドに対する印加電力およびパルス幅を決め、試料の感熱記録材料に印字した(以下、(I)という)。印字後の記録材料を、発光中心波長420nm、出力40Wの紫外線ランプ下に、10秒間さらした後、単位面積あたりの記録エネルギーが60mJ/mm²となるようにサーマルヘッドに対する印加電力およびパルス幅を決めて、再度印字した(以下、(II)という)。さらに、前記記録材料を発光中心波長365nm、出力40Wの紫外線ランプ下に15秒間さらした後、単位面積あたりの記録エネルギーが83mJ/mm²となるようにサーマルヘッドに対する印加電力およびパルス幅を決めて更に印字した(以下、(III)という)。

【0049】得られた記録画像は、(I)のみの記録が行われた部分は黄色に、(II)のみの記録が行われた部分はマゼンタ色に、(III)のみの記録が行われた部分はシアン色に発色しており、(I)と(II)の記録が重複した部分は赤に、(II)と(III)の記録が重複した部分は緑に、(I)と(III)の記録が重複した部分は青に、(I)(II)(III)の記録が重複した部分はほぼ黒に発色したものであった。また、記録された画像には白濁が生じず、光透過性が高く、透過光での観察も可能であった。更に、保護層と記録層の密着も良好で、粘着テープを保護層に接着し、その後粘着テープを剥離しても保護層の損傷は認められなかった。また、記録後のサーマルヘッドを顕微鏡で観察したところ、汚れの付着が無かった。さらに、保護層形成用塗布液を長期保管しも、塗布液中に凝集体等の沈殿は見られず、経時安定性が高かった。

【0050】＜実施例2～6＞実施例1の保護層形成用塗布液の調製で使用したクエン酸の代わりに、各々、酢酸〔実施例2〕、塩酸〔実施例3〕、硫酸〔実施例4〕、硝酸〔実施例5〕、p-トルエンスルホン酸〔実施例6〕を使用した以外は、実施例1と同様の方法により感熱記録材料を得た。

【0051】＜実施例7＞実施例1の保護層形成用塗布液の調製で使用したポリビニルアルコールの代わりに、重合度1750のポリビニルアルコール（鹸化度98.5モル％）を使用した以外は、実施例1と同様の方法により感熱記録材料を得た。

＜実施例8～9＞実施例2の保護層形成用塗布液の調製で、保護層形成用塗布液のpHを7.5（〔実施例8〕）、6.5（〔実施例9〕）になるように酢酸を添加した以外は、実施例1と同様の方法により感熱記録材料を得た。

【0052】＜実施例10～14＞実施例2の保護層形成用塗布液の調製で使用したポリビニルアルコールを、各々、カルボキシ変性（イタコン酸1モル％）〔実施例10〕、一級アミノ基変性（2モル％）〔実施例11〕、シラノール変性（1モル％）〔実施例12〕、スルホン酸変性（1モル％）〔実施例13〕、エチレン変性（5モル％）〔実施例14〕したポリビニルアルコールに代えた以外は、実施例2と同様の方法により感熱記録材料を製造した。

【0053】＜比較例1＞実施例2の保護層形成用塗布液の調製において、架橋調節剤を使用しなかった以外は、実施例2と同様の方法により感熱記録材料を得た。このとき、保護層形成用塗布液のpHは8.5であった。この保護層形成用塗布液を塗布したところ、塗布の最中に、保護層形成用塗布液が凝集し、安定に塗布することができなかった。

＜比較例2＞実施例2の中間層形成用塗布液2の調製でホウ酸を使用せず、さらに、保護層形成用塗布液の調製で、架橋調節剤を使用しなかった以外は、実施例2と同様の方法により感熱記録材料を得た。

【0054】＜実施例15＞実施例14の保護層形成用塗布液の調製において、架橋調節剤を添加して、液のpHを7.0に調整後、ホウ酸4％液を7.45g、攪拌しながら、徐々に添加し保護層形成用塗布液を調製した。さらに中間層形成用塗布液2の代わりに、中間層形成用塗布液1を用いた以外は、実施例14と同様の方法により感熱記録材料を得た。

【0055】＜実施例16＞実施例14の保護層形成用塗布液の調製において、架橋調節剤を添加してpHを6.5に調整後、ホウ酸4％液を7.45g、攪拌しながら、徐々に添加し、保護層形成用塗布液を調製した。

さらに中間層形成用塗布液2の代わりに、中間層形成用塗布液1を用いた以外は、実施例14と同様の方法により感熱記録材料を得た。

【0056】＜実施例17＞実施例15の中間層形成用塗布液1の調製において使用した15％ゼラチン溶液の代わりに、水酸化カルシウム／ゼラチン固形分比が1％になるように水酸化カルシウムを添加したゼラチン溶液を用いた以外は、実施例15と同様の方法により感熱記録材料を得た。

【0057】＜実施例18＞実施例17の中間層形成用塗布液1の調製において、水酸化カルシウムを添加する代わりに、水酸化カルシウムの固形分塗布量を変えないように、シアン感熱記録層液に添加した以外には、実施例17と同様の方法により感熱記録紙を得た。

【0058】＜比較例3＞実施例15の保護層形成用塗布液の調製において、架橋調節剤を使用せず、4％のほう酸を添加した以外は、実施例15と同様にして保護層形成用塗布液を調製した。該塗布液は、塗布の最中で、凝集し、安定に塗布することができなかった。

【0059】実施例2～18、および比較例1～3で得られた感熱記録材料についても、実施例1と同様に印画性能、保護層形成用塗布液の安定性、および塗布安定性を評価した。結果を以下の表1に示す。尚、表中、印画性能の欄には、得られた画像を目視にて観察して、A～Eの5段階で評価した結果を示す。評価Aが最も高画質であったこと、Eが最も低画質であったことを示し、評価結果がC以上（A、B、C）のものが実用可能である。塗布液の安定性の欄には、保護層形成用塗布液を40℃で24時間保管し、塗布液の状態をA～Eの5段階で評価した結果を示す。評価Aが凝集体等の発生がなく、最も経時安定性が高かったことを示し、評価Eが凝集体等の発生が著しく、経時安定性が最も低かったことを示す。評価結果がC以上（A、B、C）のものが実用可能である。塗布安定性の欄には、多層同時塗布時の塗布安定性を、A～Eの5段階で評価した結果を示す。評価Aが塗布の安定性が最も高かったことを示し、評価Eが塗布の安定性が最も低かったことを示す。評価結果がC以上（A、B、C）のものが実用可能である。

【0060】

【表1】

	ポリビニルアルコール			架橋 調節剤	保護層用 塗布液の pH	評価		
	重合度	変成種	変成度			印刷 性能	塗布液 安定性	塗布 安定性
実施例1	1000	—	—	クエン酸	7.0	C	A	A
実施例2	1000	—	—	酢酸	7.0	A	A	A
実施例3	1000	—	—	塩酸	7.0	A	A	A
実施例4	1000	—	—	硫酸	7.0	C	A	A
実施例5	1000	—	—	硝酸	7.0	B	A	A
実施例6	1000	—	—	p-トルエン スルホン酸	7.0	C	A	A
実施例7	1750	—	—	クエン酸	7.0	C	C	B
実施例8	1000	—	—	酢酸	7.5	A	C	B
実施例9	1000	—	—	酢酸	6.5	C	A	A
実施例10	1000	カルボキシル基 (イタコン酸)	1%	酢酸	7.0	A	A	A
実施例11	1000	アミノ基	2%	酢酸	7.0	A	A	A
実施例12	1000	シラノール基	1%	酢酸	7.0	A	A	A
実施例13	1000	スルホン酸基	1%	酢酸	7.0	A	A	A
実施例14	1000	エチレン基	5%	酢酸	7.0	A	A	A
実施例15	1000	エチレン基	5%	酢酸	7.0	B	B	C
実施例16	1000	エチレン基	5%	酢酸	6.5	A	A	B
実施例17	1000	—	—	酢酸	7.0	A	B	B
実施例18	1000	—	—	酢酸	7.0	A	B	B
比較例1	1000	—	—	—	8.5	D	A	D
比較例2	1000	—	—	—	8.5	E	A	A
比較例3	1000	—	—	—	8.5	E	E	E

【0061】実施例15の保護層形成用塗布液の調製において、架橋調節剤の添加のタイミングを、ホウ酸を添加する前からホウ酸を添加した後に代えて、保護層形成用塗布液を調製した。この場合、実施例15の保護層形成用塗布液と比較して、塗布液の経時安定性、塗布安定*30

*性が若干低下していた。

【0062】

【発明の効果】本発明によれば、表面平滑性に優れるとともに、サーマルヘッドのヘッド面に対する付着が軽減される感熱記録材料を安定的に製造することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H026 AA07 AA28 BB01 BB41 BB46
CC05 CC07 DD08 DD09 DD31
DD48 DD53 DD55 FF01 FF07
FF11